ÜBER DAMPFTENSIONSKURVEN HOMOLOGER REIHEN OPTISCH AKTIVER KÖRPER

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Johann Schumacher

aus Sulz

Basel
Buchdruckerei G. Krebs, Fischmarkt 1
1918

ÜBER DAMPFTENSIONSKURVEN HOMOLOGER REIHEN OPTISCH AKTIVER KÖRPER

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Johann Schumacher

aus Sulz

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Basel
Buchdruckerei G. Krebs, Fischmarkt 1
1918

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. H. Rupe.

Basel, den 8. Dezember 1917.

Prof. Dr. G. Senn,
Dekan.

I. Einleitung.

A. Hagenbach[1]) hat beim Studium der Rotationsdispersionen dreier chemisch homologer Reihen, wie sie ihm von H. Rupe[2]) vorgelegt wurden, gefunden, dass für normal dispergierende Glieder solcher Reihen das Verhältnis der Drehungen für ein und dieselbe Wellenlänge konstant ist. Bedeutet a_C die spezifische Drehung eines Gliedes für diejenige Wellenlänge, die durch die gleichbenannte Fraunhofersche Linie definiert ist, a'_C, a''_C, a'''_C, ... diejenige des zweiten, dritten, usw. Gliedes für dieselbe Wellenlänge, bezeichnen a_D, a_E, a_F, ... a_λ die Drehungen für die D, E, F, ... λ-Linien und entsprechend a'_D, a''_D ... a'_λ, a''_λ ... diejenigen für die weiteren homologen Glieder, so lautet das Gesetz:

$$\frac{a'_C}{a_C} = \frac{a'_F}{a_F} = \frac{a'_E}{a_E} \cdots\cdots = \frac{a'_\lambda}{a_\lambda} = C'$$

$$\frac{a''_C}{a_C} = \frac{a''_F}{a_F} = \frac{a''_E}{a_E} \cdots\cdots = \frac{a''_\lambda}{a_\lambda} = C''$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$\frac{a^{(K)}_C}{a_C} = \frac{a^{(K)}_F}{a_F} = \frac{a^{(K)}_E}{a_E} \cdots\cdots = \frac{a^{(K)}_\lambda}{a_\lambda} = C^{(K)}$$

worin K das K^{te} Glied der homologen Reihe bezeichnet.

Diese konstanten Faktoren C', C'', C''', ..., durch welche die Rotationsdispersionen einer homologen Reihe miteinander verbunden sind, nennt Hagenbach „spezifische Faktoren".

Lautet die allgemeine Gleichung der Rotationsdispersion etwa

$$a_\lambda = \varphi(\lambda),$$

worin λ die Wellenlänge und φ eine Funktion bedeutet, so lauten nach obigem Gesetz die Gleichungen für die Glieder einer homologen Reihe:

[1]) A. Hagenbach: Über die Rotationsdispersion homologer Reihen. Ztschr. phys. Chem. *89*. (5), 570, 1915.

[2]) H. Rupe und J. Jäger: Lieb. Ann. *402*. 149, 1913. — H. Rupe: ebenda *409*. 327, 1915.

$$\begin{aligned} \alpha'_\lambda &= C' \varphi(\lambda) \\ \alpha''_\lambda &= C'' \varphi(\lambda) \\ &\vdots \quad\quad \vdots \\ \alpha^{(K)}_\lambda &= C^{(K)} \varphi(\lambda), \end{aligned}$$

Ramsay und Joung[1]) haben gefunden, dass das Verhältnis der zum gleichen Drucke gehörigen absoluten Siedetemperaturen chemisch verwandter Stoffe konstant ist. Bezeichnen $T_1, T_2, \ldots T_K$ die absoluten Siedetemperaturen eines Stoffes für die Drucke $p_1, p_2 \ldots p_K$, haben $T'_1, T'_2, \ldots T'_K$ und $T''_1, T''_2, \ldots T''_K$ usw. analoge Bedeutung für eine zweite, dritte usw. Substanz einer homologen Reihe, so lautet das Gesetz:

$$\begin{aligned} \frac{T'_1}{T_1} = \frac{T'_2}{T_2} = \frac{T'_3}{T_3} \ldots\ldots = \frac{T'_K}{T_K} &= K' \\ \frac{T''_1}{T_1} = \frac{T''_2}{T_2} = \frac{T''_3}{T_3} \ldots\ldots = \frac{T''_K}{T_K} &= K'' \\ \frac{T'''_1}{T_1} = \frac{T'''_2}{T_2} = \frac{T'''_3}{T_3} \ldots\ldots = \frac{T'''_K}{T_K} &= K''' \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad\quad\quad \vdots \quad\quad & \vdots \end{aligned}$$

Dieses Gesetz ist dem von A. Hagenbach gefundenen analog. Lautet nämlich die allgemeine Gleichung, welche die Abhängigkeit der Siedetemperaturen vom zugehörigen Druck darstellt

$$T = f(p),$$

so lauten die Gleichungen für die Dampfdruckkurven chemisch verwandter Körper:

$$\begin{aligned} T' &= K' f(p) \\ T'' &= K'' f(p) \\ T''' &= K''' f(p) \\ &\vdots \quad\quad \vdots \end{aligned}$$

wobei K', K'', K''' ... für die einzelnen Stoffe konstante, d. h. „spezifische“ Faktoren sind.

Hagenbach[2]) hat auf diese Analogie der beiden Gesetze hingewiesen und daran die Erwartung geknüpft, dass insbesondere

[1]) W. Ramsay und S. Joung: Phil. Mag. *20.* (5). 515, 1885; *21.* 23, 135, 1886; *22.* 32, 1887. — Journ. Chem. Soc. *49.* 790, 1886. — Zeitschr. phys. Chem. *1.* 249, 1887. Ferner auch S. Joung: Phil. Mag. *34.* (5). 510, 1892. — J. A. Groshans: Wied. Ann. *6.* 127, 1879.

[2]) A. Hagenbach: l. c. p. 595.

das Ramsay-Joung'sche Gesetz auch für diejenigen homologen Reihen Gültigkeit haben werde, für welche das entsprechende optische Verhalten gilt.

Es ist der Zweck vorliegender Arbeit dies nachzuprüfen.

II. Die Versuche.

Zur Messung von Dampfspannungen sind hauptsächlich 2 Methoden im Gebrauch:

a) die statische,

b) die dynamische Methode.

Bei der statischen Methode bringt man die zu untersuchende Flüssigkeit in das sog. Toricellische Vakuum und misst direkt die Höhe der Quecksilbersäule, welche dem Druck des gesättigten Dampfes das Gleichgewicht hält, bei einer nach Belieben zu regulierenden Temperatur. Da bei dieser Methode mit sehr geringen Substanzmengen operiert werden kann und mir von einzelnen Substanzen ausserordentlich kleine Mengen zur Verfügung standen, wurde anfänglich dieser Methode der Vorzug gegeben. An eine zweischenklige Röhre mit einem kurzen erweiterten und einem längeren engeren Teil wurde in der nach Fig. 1 ersichtlichen Weise ein Ansatz G und eine Kapillare C angeschmolzen. Nachdem das gut gereinigte Quecksilber in die Röhre gebracht worden war, wurde das Ansatzstück G mit der Gaedepumpe verbunden und unter Erwärmen des Quecksilbers und der Röhre letztere evakuiert. Hierauf wurde die zu untersuchende Flüssigkeit durch die Kapillare C, welch letztere unter der Flüssigkeitsoberfläche abgebrochen wurde, eingesogen und die Kapillare selbst wieder zugeschmolzen. Die Röhre wurde nun von neuem evakuiert unter wiederholtem Erwärmen, um möglichst alle Luft aus Röhre, Quecksilber und Substanz herauszubekommen. War dies in genügendem Masse geschehen, so wurde die Röhre bei den Verengungen a und b abgeschmolzen. Ein Becherglas mit Glyzerin diente als Wärmebad.

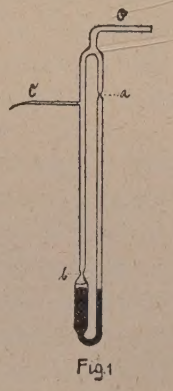


Fig. 1

Es stellte sich nun heraus, dass, offenbar durch nicht ausgetriebene Luft, die Dampfdruckkurven keinen normalen Verlauf nahmen, sondern zum Teil einen Wendepunkt aufwiesen. Es scheint als ob beim Erhitzen auf hohe Temperaturen aus den zähflüssigen Substanzen, die anscheinend grosse Absorptionskoëffizienten für Luft besitzen, immer wieder Luft frei wurde, die dann ihrerseits die Druckmessungen störend beeinflusste. Bei weiteren Versuchen, bei denen die mit Quecksilber und Substanz beschickte Röhre während mehrerer Tage am Vakuum der Gaedepumpe gestanden hatte und zu wiederholten Malen unter jeweiliger neuer Evakuierung im Wärmebad stark erhitzt worden war, wurde zwar der anormale Verlauf der Dampfdruckkurven etwas verbessert, aber nicht zum Verschwinden gebracht. Dieses Verhalten würde auch durch die Zersetzung der Substanz eine Erklärung finden. Nun sind aber gerade diese Körper, mit denen hier operiert wurde, sehr beständig und, wie sich nachher herausstellte, sogar bis zu den Siedetemperaturen bei normalem Druck, welcher für die hier in Frage stehenden Substanzen bei über 260° liegen.

Diese Schwierigkeit, sowie die hohen Siedetemperaturen der zu untersuchenden Stoffe, bei welchen nach dieser Methode schon ganz ungewöhnlich grosse Korrektionen für den Dampfdruck des Quecksilbers nötig gewesen wären, machten die Anwendung der dynamischen Methode notwendig. Letztere beruht darauf, dass man die Temperatur beobachtet, bei welcher eine Flüssigkeit unter einem nach Willkür zu verändernden Drucke siedet. Da die Mengen der mir zur Verfügung gestandenen Substanzen zum Teil nur wenige Kubikzentimeter betrugen, musste das Bestreben darin bestehen einen Siedeapparat zu finden, bei dem mit einer kleinen Menge Substanz möglichst viele Siedepunkte bestimmt werden konnten. Ramsay und Joung[1]) haben einen diesen Anforderungen genügenden Siedeapparat benutzt, wie er mit einigen kleinen Veränderungen hier zur Anwendung kam und wie Fig. 2 ihn darstellt.

In ein etwa 15 cm langes und 3 cm weites Glasrohr A führen durch einen zweifach durchbohrten Gummistopfen ein

[1]) W. Ramsay und S. Joung: Phil. Trans. *175*. (1, 2), 37—48, 461—478, 1884; *177*. (1), 123, 1886; *178*. A, 57, 1887. — Journ. chem. Soc. *49*. 37, 453, 790, 1886.

Thermometer T und ein dünnes, unten auslaufendes Röhrchen D. An letzterem ist oben ein fettloser Kahlbaumscher[1]) Hahn mit Quecksilberdichtung K angeschmolzen. Da Gummistopfen bei den hohen Temperaturen von den Substanzen angegriffen wurden, mussten hier Korkstopfen verwendet werden. Um trotzdem voll-

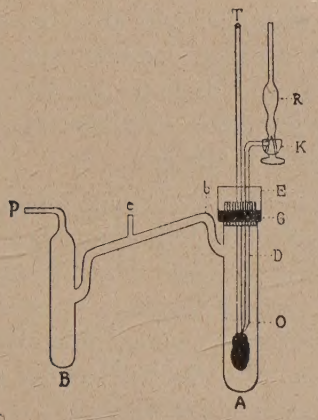


Fig. 2.

kommenen Luftabschluss zu erhalten, musste dann eine Quecksilberdichtung angebracht werden, was auf die aus der Figur ersichtlichen Weise, mit einem auf einen Gummiring G gesetzten Glasrohrstück E leicht geschah. Das Zuleitungsröhrchen D hat an der Stelle O eine kleine Öffnung, welche ein stetes Ausfliessen der durch den Hahn K zugelassenen Flüssigkeit ermöglicht. Zur Aufnahme der Flüssigkeit ist an den Hahn K ein kleiner Behälter R angeschmolzen.

Ein seitlich angeschmolzenes, zuerst nach oben gebogenes, 8—10 mm weites Rohr führt zum Kondensator B, von welchem ein weiteres Rohr P zum Manometer und zur Pumpe führt. Das Manometer besteht aus einem etwa 85 cm langen und 10 mm weiten Glasrohr, das unten in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäss steht. Die hier benutzte maschinell angetriebene Kolbenpumpe lieferte ein Vakuum von 3—5 mm Quecksilber. Bei C kann zur Druckregulierung durch eine vorgeschaltete Chlorkalziumröhre Luft eingelassen werden. Zur Aufnahme der Flüssig-

[1]) G. W. A. Kahlbaum: Zeitschr. f. Instr. *14.* 21, 1894.

keit und zur Verdampfung derselben ohne Siedeverzug wird die Thermometerkugel mit Baumwolle- oder Asbestfäden umwickelt. Die Röhre A wird in ein Wärmebad eingetaucht, welches in diesem Fall aus einem mit Glycerin gefüllten Becherglas bestand. Um Kondensation der Dämpfe an kühleren, nicht im Wärmebad eingetauchten Röhrenteilen zu vermeiden, muss womöglich die ganze Röhre A bis zum Korkpfropfen in das Bad eingetaucht werden. Deshalb ist das zum Kondensator führende Rohr zuerst aufwärts gebogen. Durch diese Verhinderung der Kondensation im Rohr A wird erreicht, dass möglichst wenig Substanz zu einer Siedepunktsbestimmung nötig ist.

Der Messungsvorgang ist nun folgender: Nachdem der Apparat mit Manometer und Pumpe verbunden ist, wird evakuiert und die Vakuumprobe gemacht. Ist der Apparat dicht, so wird durch den Hahn K soviel Flüssigkeit eingelassen, bis die Baumwoll- oder Asbestumwicklung vollständig durchtränkt ist, hierauf der Hahn geschlossen. Da bei vollständig evakuiertem Apparat auch bei geschlossenem Hahn noch Flüssigkeit einfloss, wurde der Behälter R durch die Wasserstrahlpumpe evakuiert. Dabei war durch vorgeschaltete Trocknungsflaschen Vorsorge getroffen, dass keine Verunreinigung der Substanz vorkommen konnte. Der Apparat wird nun von der Pumpe durch einen Quetschhahn abgeschlossen. Hierauf wird das Bad langsam erwärmt, bis an der Stelle b überdestillierender Dampf kondensiert. In diesem Moment wird das Kathetometer, vermittelst dessen der Druck im Manometer gemessen wird, eingestellt und die Temperatur, die bei gut geschlossenem Apparat und bei beständigen Körpern längere Zeit konstant bleibt, abgelesen. Wird die Temperatur des Wärmebades 10—20 Grad höher als die jeweilige Siedetemperatur gehalten, so destilliert während einer Ablesung nur eine sehr kleine Menge über, so, dass mit der einmal durchtränkten Umwicklung eine ganze Anzahl Ablesungen vorgenommen werden kann. Ist die erste Ablesung notiert, so wird bei C vermittelst eines Quetschhahns sorgfältig etwas Luft eingelassen. Dadurch wird der Druck im Apparat vermehrt, da die Verbindung mit der Pumpe dauernd unterbrochen bleibt. Die Temperatur des Bades wird nun langsam weiter erhöht, bis wieder bei b Kondensation eintritt, usw.

Ist die Umwicklung der Thermometerkugel nicht mehr genügend durchtränkt, was von aussen ohne weiteres sichtbar ist, so wird neuerdings Flüssigkeit zugelassen.

Um eine Messungsreihe mit etwa 50 bei verschiedenen Drucken vorgenommenen Ablesungen auszuführen, genügen 3—4 gr. Substanz.

Gemessen wurde sowohl bei steigender wie bei sinkender Temperatur. In letzterem Falle hat man nur nötig das Wärmebad langsam abkühlen zu lassen unter gleichzeitiger langsamer Verminderung des Druckes, was mit einem Quetschhahn am Verbindungsschlauch der Pumpe ohne Schwierigkeit geschehen kann. War nicht genügend Substanz vorhanden, um den ganzen Messbereich zu durchmessen, so wurde der Versuch unterbrochen, um mit der frisch destillierten Substanz von neuem begonnen zu werden.

Besondere Sorgfalt wurde der Reinigung des Asbestes und der Baumwolle geschenkt. Die Asbestfäden wurden in der Gebläseflamme ausgiebig geglüht und hernach mit Säuren und Laugen und endlich mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen. Die Baumwolle wurde mit Aether, Alkohol und destilliertem Wasser gereinigt.

Der Druck wurde, wie schon bemerkt, mit einem Kathetometer, das erlaubt fünfzigstel Millimeter abzulesen, die Temperatur mit einer Lupe an einem in ganze Grade geteilten Thermometer abgelesen. Hiebei wurden die zehntel Grade abgeschätzt.

Das Barometer wurde, ebenfalls mit dem Kathetometer, alle Stunden abgelesen und die Zwischenwerte graphisch ermittelt.

Die Temperaturablesungen bedurften noch einer Korrektion, weil nicht der ganze Quecksilberfaden in den Dampf eintauchte. Diese Korrektion wurde zuerst nach der Formel[1])

$$K = 0.000163 \cdot a\ (t - to)$$

bestimmt, wobei a die herausragenden Skalenteile, t die abgelesene Temperatur, to die Mitteltemperatur des herausragenden Fadens bedeutet. Da diese abzuschätzende Mitteltemperatur immer eine gewisse Unsicherheit bedingt, habe ich als to die Zimmertemperatur angenommen, als Fadenlänge aber nicht die ganze herausragende Länge, sondern diese vermindert um eine konstante Grösse a,

[1]) F. Kohlrausch: Lehrbuch d. prakt. Physik, II. Aufl., p. 149.

welch letztere nach der von Kohlrausch[1]) angegebenen Methode ermittelt wurde. Die hiernach ermittelten Korrektionen berechneten sich bei den sehr hohen Siedepunkten einzelner Substanzen bis zu 6—7 Grad. Am Schluss der Messungen wurde das benutzte Thermometer verglichen mit einem Thermoelement Platin-Platiniridium und mit einem Widerstandsthermometer von Heräus. Das Thermometer war hierbei unter genau den gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen gleich weit in den Wärmeraum eingetaucht. Es zeigte sich, dass die angebrachten Korrektionen, namentlich bei hohen Temperaturen, zu gross waren und zwar bis zu 2 Grad. Dabei muss allerdings bemerkt werden, dass die äussere Temperatur, der der herausragende Faden ausgesetzt war, keineswegs die Zimmertemperatur war, sondern durch aufsteigende heisse Luft, herrührend von der Heizung des Bades und durch aufsteigende heisse Glycerindämpfe, bedeutend, bis zu 60 Grad, erhöht wurde. Schliesslich wurde das Thermometer, wiederum unter den Versuchsbedingungen, noch mit einem mir von Herrn Prof. H. Rupe gütigst zur Verfügung gestellten Normalthermometer verglichen. Dieses letztere, von der Phys. Tech. Reichsanstalt in Charlottenburg geeichte und geprüfte Thermometer, welches in halbe Grade geteilt ist, erlaubte eine Schätzung auf zehntel Grade und ist den hier angegebenen Temperaturen zu Grunde gelegt. Die Temperaturen sind auf das Gasthermometer bezogen.

Das nebenstehende unverändert wiedergegebene Versuchsprotokoll mag den Messungsvorgang noch weiter erläutern.

Mit ein und derselben Substanz habe ich, soweit es die Substanzmenge erlaubte, 3—5 Messungsreihen ausgeführt, wobei bei jeder 30—50 auf das ganze Intervall verteilte Ablesungen gemacht wurden. Die einzelnen Ablesungen folgten sich in Intervallen von mindestens 3 Minuten, nachdem durch Versuche festgestellt worden war, dass die Einstellung des Thermometers auf die jeweils nur um wenige Grade veränderte neue Temperatur höchstens $1^1/_2$ Minuten erforderte. Die Ablesungen wurden, wie schon angeführt, bei steigender und sinkender Temperatur vorgenommen. Die dabei erhaltenen Daten stimmten bei den bei hoher Temperatur beständigen Substanzen durchwegs überein.

[1]) F. Kohlrausch: l. c.

Zeit	Manometer oben	Manometer unten	Manometer Höhe beob.	Manometer Höhe reduziert	Barometer oben	Barometer unten	Barometer reduziert	Druck im Apparat reduziert	Temperaturen t Sd. Temp. beob.	to Zimmer	$t-to$	a heraus. Skalenteile	Korrektion: [1]) $0{,}00016(a-a)(t-to)$	Sd. Temp. [2]) korrigiert	Bad	Bemerkungen
2.10	906.86	189.36	717.50	715.16	966.88	240.90	718.63	3.47		20						Vakuumprobe
2.40	907.16	189.36	717.80	715.69			718.80	3.11	116.0	18	98	36	0.2	116.2	128	
2.52	904.06	189.36	714.70	712.61			718.90	6.29	136.0	18	118	56	0.4	136.4	148	
3.04	901.20	189.37	711.83	709.75			718.92	9.17	145.5	18	127	65	0.6	146.1	160	
3.12	899.00	189.37	709.63	707.55	966.78	245.74	718.93	11.38	151.0	18	133	71	0.9	151.9	165	
3.25	896.20	189.38	706.82	704.76			718.96	14.20	156.7	18	136	76	1.0	157.7	168	
3.38	894.06	189.38	704.68	702.63			718.97	16.34	160.5	18	142	80	1.1	161.6	174	
3.45	890.68	189.40	701.28	699.23			719.00	19.77	165.3	18	147	85	1.3	166.6	178	
3.54	887.10	189.40	697.70	695.66			719.00	23.44	169.8	18	151	89	1.4	171.2	184	
4.04	883.56	189.41	694.15	692.12			719.02	26.90	173.8	18	155	93	1.5	175.3	185	
4.16	881.00	189.42	691.58	689.56	966.82	245.68	719.03	29.47	176.3	18	158	96	1.6	177.9	189	
4.25	891.20	189.40	701.80	699.75			719.10	19.35	165.0	18	147	85	1.3	166.3	179	
4.28	876.28	189.43	686.85	684.84			719.16	34.29	180.2	18	162	100	1.8	180.8	196	

[1]) Die in der Korrektionsformel $0{,}00016\ (a-a)\ (t-to)$ auftretende Konstante a — siehe p. 10 — wurde hier zu 30 bestimmt.

[2]) Die hier angegebenen Siedetemperaturen wurden nachträglich durch diejenigen ersetzt, welche bei der Thermometervergleichung mit dem Normalthermometer erhalten wurden. Vergl. p. 10.

Wo dies nicht der Fall war, lag stets eine Zersetzung der Substanz vor, die sich auch durch Gasentwicklung und Verfärbung der Substanz kund gab. Ich habe umgekehrt aus dem Nichtübereinstimmen der Daten bei auf- und absteigender Temperatur auf inzwischen eingetretene Zersetzung geschlossen.

Um über Genauigkeit und Zuverlässigkeit der bei dieser Methode erhaltenen Resultate einen Anhaltspunkt zu haben, habe ich zuerst mit einer Substanz, für die die Dampftensionen hinreichend genau bekannt sind, eine Anzahl Vorversuche ausgeführt. Als solche habe ich Nitrobenzol gewählt. Dieses wurde als chemisch rein von der Firma Kahlbaum in Zürich bezogen und jeweils die zum Versuch benötigte Menge unmittelbar vor der Messung im Wasserstrahlvakuum destilliert, wobei immer die ganze zur Messung verwendete Menge bei konstanter Temperatur überdestillierte.

Trotzdem der Reinigung von Asbest und Baumwolle besondere Sorgfalt geschenkt wurde, schien mir eine Verunreinigung der Substanzen durch die Umwicklungen der Thermometerkugel nicht ausser aller Möglichkeit. Ich habe deshalb bei den Vorversuchen bei einigen Messungen jede Umwicklung weggelassen, dabei aber durch sorgfältige Regulierung des Zulaufhahns K dafür gesorgt, dass fortwährnd Substanz über die Thermometerkugel herabfloss. Die erhaltenen Resultate aus je 5 Versuchsreihen sind in nebenstehender Tabelle 2 zusammengestellt. Man ersieht, dass die gefundenen Temperaturen mit denen von G. W. A. Kahlbaum[1]) gefundenen gut übereinstimmen, soweit mit Baumwollumwicklung gemessen wurde, dagegen ohne Umwicklung, namentlich bei höheren Temperaturen, zu hohe Werte abgelesen wurden. Man erhält also in letzterem Falle Siedeverzug. Gestützt auf diese Ergebnisse sind in der Folge alle Messungen mit umwickelter Thermometerkugel ausgeführt worden.

Zur Erklärung der nebenstehenden und zugleich aller nachfolgenden Tabellen sei noch bemerkt, wie die hier angegebenen Tabellenwerte ermittelt wurden. Aus den gemessenen Daten jeder Substanz wurden wahllos 80—100 herausgegriffen und auf Millimeterpapier, der Druck als Ordinate, die Temperatur als Abszisse,

[1]) G. W. A. Kahlbaum: Zeitschr. f. phys. Chem. *26*. 603, 1898.

aufgetragen. Durch diese so aufgetragenen Punkte wurde dann durch Probieren eine Kurve so hindurch gelegt, dass sowohl in Bezug auf jeden kleineren, als auch für den ganzen Bereich, die Summe aller Abstände der aufgetragenen Punkte von dieser Kurve, parallel zur Temperaturaxe gemessen, auf beiden Seiten annähernd die gleiche war. Die von den so erhaltenen Kurven[1]) graphisch abgelesenen Werte sind hier in den Tabellen zusammengestellt.

Vorversuch: Nitrobenzol. Tab. 2

Druck mm	Sd. Temp. Kahlbaum	Sd. Temp. mit Umwicklung	Abweichungen	Sd. Temp. ohne Umwicklung	Abweichungen
5	72.9	72.9	0	73.0	+ 0.1
10	85.4	85.5	+ 0.1	85.6	+ 0.2
15	93.1	93.0	— 0.1	93.2	+ 0.1
20	99.1	99.1	0	99.2	+ 0.1
25	103.9	104.5	+ 0.1	104.1	+ 0.2
30	108.2	108.2	0	108.3	+ 0.1
35	111.8	111.7	— 0.1	111.9	+ 0.1
40	114.9	114.8	— 0.1	115.2	+ 0.3
45	117.6	117.7	+ 0.1	118.2	+ 0.4
50	120.2	120.2	0	120.4	+ 0.2
75	131.1	131.4	+ 0.3	131.5	+ 0.4
100	139.9	139.9	0	140.3	+ 0.4
150	152.0	152.0	0	152.3	+ 0.3
200	160.5	160.8	+ 0.3	160.9	+ 0.4
250	168.0	168.0	0	168.5	+ 0.5
300	174.5	174.6	+ 0.1	175.0	+ 0.5
350	180.6	180.5	— 0.1	181.0	+ 0.5
400	184.5	185.0	+ 0.5	185.2	+ 0.7
450	189.0	188.8	— 0.2	189.7	+ 0.7
500	192.5	192.5	0	193.3	+ 0.8
550	196.0	196.0	0	196.7	+ 0.7
600	199.5	199.4	— 0.1	200.4	+ 0.9
650	202.0	202.1	+ 0.1	203.0	+ 1.0
700	205.0	205.0	0	206.2	+ 1.2
760	208.3	208.5	+ 0.2	209.7	+ 1.4

[1]) Tafel I und II.

Hiebei ist also angenommen, dass die Fehler der Beobachtungen in erster Linie bei den Temperaturablesungen liegen. Dies ergibt sich durch folgende Überlegungen. Die Druckablesung ist sicher genau bis auf $^1/_{50}$ mm. Untersuchen wir den Einfluss dieses maximalen Fehlers der Druckablesung auf die Temperatur mittelst der Formel

$$log\ p = a - \frac{b}{T},$$

welche, wie wir sehen werden, die Dampfdruckkurven der untersuchten Körper genügend genau wiedergibt, so ergibt sich durch Differentiation

$$\frac{dp}{p}\ log\ e = \frac{b}{T^2}\ dT.$$

Daraus erhalten wir für $p = 760$ mm und für $dp = {}^1/_{50}$ den grösstmöglichen Fehler, welcher weniger als 0.04° C beträgt. Dieser darf gegenüber den Fehlern der Temperaturablesungen, bei welchen ja gerade die zehntel Grade noch abgeschätzt werden, ausser acht gelassen werden, und es hat ein Ausgleich, wie es hier geschah, in erster Linie für die Temperaturablesungen stattzufinden.

III. Die Tensionen der untersuchten Substanzen.

Untersucht wurden 17 Körper aus 3 homologen Reihen. Die Substanzen sind im hiesigen chem. Laboratorium der Universität, org. Abteilung, unter der Aufsicht des Vorstehers, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, von seinen Schülern dargestellt worden.[1]) Jede Substanz ist unmittelbar vor Gebrauch im Vakuum destilliert worden. Nach jeder Messung habe ich Destillat und Rückstand zusammen wieder — wenn nötig mehrmals — destilliert.

[1]) A. Zeltner: Beiträge zur Kenntis der Beziehungen zwischen Konstitution und Drehungsvermögen. Diss. Basel 1902. E. Lenzinger: Über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Diss. Basel 1912. Ferner: Lieb, Ann. *369*. 311, 1909; *395*. 78. 1912. Zipper: Lieb, Ann. *409*. 344, 1915.

I. Reihe: Ester des Menthols.

1. Menthol $C_{10}H_{20}O$] — $C_{10}H_{20}O$

2. Acetylmenthol $C_{12}H_{22}O_2$ — $CH_3 \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$

3. Propionsäurementhylester $C_{13}H_{24}O_2$ — $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$

4. n - Buttersäurementhylester $C_{14}H_{26}O_2$ — $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO\ C_{10}H_{19}$

5. Isovaleriansäurementhylester $C_{15}H_{28}O_2$ — $CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH \cdot CH_2\ COO\ C_{10}H_{19}$

6. n - Valeriansäurementhylester $C_{15}H_{28}O_2$ — $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO\ C_{10}H_{19}$

1. Menthol.

Trotzdem Menthol kein Glied dieser Reihe ist, führe ich es doch hier an, weil Menthol sich dem optischen Verhalten nach dieser Reihe anschliesst.[1]) Hier wie bei allen andern bei gewöhnlicher Temperatur festen Körpern wurde der Apparat ohne das Zuleitungsröhrchen R D verwendet. Die Substanz wurde in diesem Fall geschmolzen und die Baumwollumwicklung darin durchtränkt. Nach eingetretener Erstarrung wurde der Apparat zusammengesetzt und dann verfahren wie sonst. Hiebei ist es dann allerdings notwendig, die Messung zu unterbrechen und die Umwicklung von neuem zu durchtränken, sobald diese nicht mehr genügend Substanz enthält.

Tension des Menthols.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	85.7	100	146.9	450	194.6
10	97.1	150	157.9	500	198.3
20	109.0	200	166.2	550	201.5
30	117.5	250	173.4	600	204.7
40	124.2	300	179.8	650	207.6
50	129.6	350	185.1	700	210.3
75	139.6	400	190.0	760	213.5

[1]) H. Rupe: Ann. d. Chem. *409*. 341, 1915. A. Hagenbach: l. c.

2. Acetylmenthol.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	82.7	100	151.7	450	201.2
10	97.6	150	163.2	500	205.0
20	111.2	200	172.5	550	208.7
30	120.4	250	180.2	600	212.4
40	127.5	300	186.9	650	215.6
50	133.2	350	192.1	700	218.6
75	143.9	400	196.9	760	221.7

3. Propionsäure-Menthylester.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	95.9	100	167.5	450	218.7
10	111.0	150	180.0	500	222.6
20	125.2	200	189.1	550	226.6
30	134.5	250	196.7	600	230.2
40	141.7	300	203.5	650	233.5
50	147.6	350	209.4	700	236.5
75	158.9	400	214.2	760	239.6

4. n-Buttersäure-Menthylester.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	109.0	100	182.6	450	235.8
10	124.8	150	196.1	500	240.0
20	139.5	200	205.7	550	243.6
30	149.2	250	213.8	600	247.0
40	156.5	300	220.6	650	250.4
50	162.3	350	226.2	700	253.9
75	173.6	400	231.2	760	257.8

5. Isovaleriansäure-Menthylester.

Der im Siederohr A verbleibende Rückstand zeigt sich nach jeder Messung etwas dunkel gefärbt. Die Substanz destilliert aber klar und bei konstanter Temperatur.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	114.0	100	189.4	450	243.8
10	130.4	150	203.5	500	247.7
20	145.2	200	213.4	550	251.5
30	155.0	250	221.2	600	255.1
40	162.7	300	228.0	650	258.4
50	168.7	350	233.8	700	261.6
75	180.3	400	239.0	760	265.3

6. n-Valeriansäure-Menthylester.

Die geringe Substanzmenge von 2—3 qcm dieses Körpers, die mir zur Verfügung stand, gestattete nur 3 Versuchsserien mit einer beschränkten Anzahl von Ablesungen, da die einmal benutzte Menge nicht wieder verwendet werden konnte, weil Zersetzung eintrat. Bei der Temperatur von 220° trat Gasentwicklung ein, was sich sofort zeigte durch ständiges Sinken des Quecksilbers im Manometer und dementsprechendes Steigen der Siedetemperatur. Druck und Temperatur konnten also bei geschlossenem Apparat nicht mehr konstant gehalten werden. Die Messdaten bei steigender und fallender Temperatur stimmen nicht mehr miteinander überein, sobald die Temperatur 220° überschritten wird. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

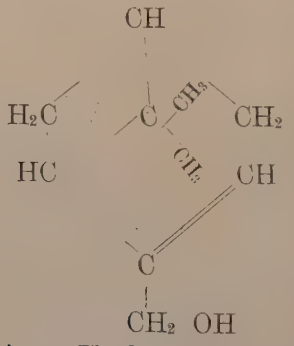
Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	119.4	75	186.1
10	135.6	100	195.0
20	150.9	150	208.0
30	160.7	200	217.8
40	168.4	225	222.1
50	174.4		

Tensionen der ersten Reihe. Tab. 3

Druck	Acetyl-Menthol	Menthol	Propion-säure-Menthylester	n-Butter-säure-Menthylester	Isovalerian-säure-Menthylester	n-Valerian-säure-Menthylester
5	82.7	85.7	95.9	109.0	114.0	119.4
10	97.6	97.1	111.0	124.8	130.4	135.6
20	111.2	109.0	125.2	139.5	145.2	150.9
30	120.4	117.5	134.4	149.2	155.0	160.7
40	127.5	124.2	141.7	156.5	162.7	168.4
50	133.2	129.6	147.6	162.3	168.7	174.4
75	143.9	139.6	158.9	173.6	180.3	186.1
100	151.7	146.9	167.5	182.6	189.4	195.0
150	163.2	157.9	180.0	196.1	203.5	208.0
200	172.5	166.2	189.1	205.7	213.4	217.8
250	180.2	173.4	196.7	213.8	221.2	222.1
300	186.9	179.8	203.5	220.6	228.5	
350	192.1	185.1	209.4	226.2	233.8	
400	196.9	190.0	214.2	231.2	239.0	
450	201.2	194.6	218.7	235.8	243.8	
500	205.0	198.3	222.6	240.0	247.7	
550	208.7	201.5	226.6	243.6	251.5	
600	212.4	204.7	230.2	247.0	255.1	
650	215.6	207.6	233.5	250.4	288.4	
700	218.6	210.3	236.5	253.9	261.6	
760	221.7	213.5	239.6	257.8	265.3	

2. Reihe: Myrtenolester.

Von diesen Derivaten des Myrtenols



standen mir nur zwei zur Verfügung:

1. Crotonsäure-Myrtenolester $C_{14}\ H_{20}\ O_2$.
2. Hexahydrobenzoësäure-Myrtenolester $C_{17}\ H_{26}\ O_2$.

1. Crotonsäure-Myrtenolester.

Hier wurde als Thermometerumwicklung Asbest verwendet, da Baumwolle bei den hohen Siedetemperaturen angegriffen wurde.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	123.8	100	200.9	450	255.2
10	140.4	150	213.5	500	260.1
20	155.5	200	223.8	550	264.5
30	165.5	250	232.6	600	268.4
40	173.5	300	239.2	650	272.2
50	180.0	350	244.6	700	275.6
75	192.2	400	249.9	760	279.3

2. Hexahydrobenzoësäure-Myrtenolester.

Von dieser Substanz standen mir nur wenige Tropfen zur Verfügung. Es konnte deshalb nicht der ganze Messbereich durchlaufen werden. Bei 280° trat Zersetzung mit Gasentwicklung ein. Hier, wie überall wo Temperaturen über 270° vorkamen, wurde als Wärmebad eine Mischung von gleichen Teilen $NaNO_3$ und KNO_3 genommen.

Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	156.4	100	239.4
10	174.6	150	253.4
20	191.0	200	264.7
30	201.9	250	273.9
40	210.4	300	281.7
50	217.2	350	287.9
75	230.2		

3. Reihe: Derivate des Acetessigsäure-Menthylesters.

Untersucht wurden:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot M$ 1. Acetessigsäure-Menthylester, $C_{14}\ H_{24}\ O_3$

$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CO \cdot O \cdot M$ 2. Metylacetessigsäure-Menthylester, $C_{15}\ H_{26}\ O_3$

$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{CH_2-CH_3}{CH} \cdot CO \cdot O \cdot M$ 3. Äthylacetessigsäure-Menthylester, $C_{16}\ H_{28}\ O_3$

$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{CH_2-CH=CH_2}{CH} \cdot CO \cdot O \cdot M$ 4. Allylacetessigsäure-Menthylester, $C_{17}\ H_{30}\ O_3$

$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{CH_2-CH_2-CH_3}{CH} \cdot CO \cdot O \cdot M$ 5. n-Propylacetessigsäure-Menthylester, $C_{17}\ H_{30}\ O_3$

M = Menthol.

Diese durchwegs hochsiedenden Körper zersetzten sich alle bei Temperaturen von etwa 220°. Dementsprechend konnten die Siedetemperaturen nur bis zu Drucken von höchstens 250 mm gemessen werden. Um einen eventuellen Einfluss des Luftsauerstoffes auf die Zersetzbarkeit der Körper zu eliminieren, wurde an Stelle von Luft zur Druckregulierung Stickstoff verwendet. Ein Einfluss konnte indess nicht konstatiert werden.

1. Acetessigsäure-Menthylester.

Die Zersetzung dieses Körpers beginnt schon bei 200°, wo starke Gasentwicklung einsetzt. Zugleich wird die Substanz dunkel gefärbt. Als Rückstand bleibt eine harzige, schwarze Masse zurück. Bei der Destillation des Rückstandes destilliert zuerst Menthol über.

Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	133.5	50	188.3
10	149.2	75	199.8
20	165.0	100	207.8
30	174.7	125	214.4
40	182.2		

2. Methylacetessigsäure-Menthylester.

Hier beginnt die Zersetzung bei 220° mit leichter Braunfärbung und Gasentwicklung.

Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	136.6	75	203.7
10	152.8	100	212.2
20	167.3	150	224.4
30	177.4	200	233.4
40	185.2	250	241.2
50	191.7		

3. Äthylacetessigsäure-Menthylester.

Gasentwicklung und Braunfärbung der Substanz beginnt hier etwas über 230°. Harzige, dunkelbraun-gefärbte Masse bleibt als Rückstand zurück.

Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	144.0	75	211.8
10	160.5	100	220.9
20	175.5	150	234.0
30	185.6	200	243.3
40	193.4	225	247.2
50	199.6		

4. Allylacetessigsäure-Menthylester.

Die Zersetzung beginnt hier um 220°.

Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	149.0	50	205.7
10	166.0	75	217.4
20	181.9	100	226.2
30	191.8	125	233.2
40	199.5		

5. n-Propylacetessigsäure-Menthylester.

Dieser Körper, welcher wie auch die übrigen dieser Reihe von E. Lenzinger[1]) 1912 dargestellt wurde, siedet nach den Angaben von Lenzinger bei 8 mm und 162°. Ich konnte indess trotz wiederholter Destillation keine Fraktion erhalten, die bei konstanter Temperatur überdestillierte. Es scheint dieser Körper also schon in Zersetzung gewesen zu sein. Die Messungen, die ich schliesslich mit einer Fraktion machte, die bei 4 mm Druck zwischen 144.5°—147° überging, können deshalb keinen Anspruch auf Sicherheit machen. Die Verfärbung und Gasentwicklung begann hier schon um 200°.

Druck	Temp.	Druck	Temp.
5	147.6	40	198.0
10	164.7	50	204.2
20	180.5	75	215.8
30	190.3	100	224.8

Ausser diesen den 3 angeführten Reihen angehörigen Körpern wurden noch die folgenden untersucht:

Phenylessigsäure-Menthylester, $CH_2 \cdot COO \cdot M$; C_6H_5

Phenyläthylacetessigsäure-Menthylester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot COO \cdot M$; $CH_2 - CH_2 - C_6 - H_5$

Phenylacetessigsäure-Menthylester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COO \cdot M$; C_6H_5

Phenylbenzoylessigsäure-Menthylester. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot COO \cdot M$; C_6H_5

M = Menthol.

[1]) E. Lenzinger: Über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Diss. Basel 1912.

Diese Körper haben sich jedoch zum Teil schon in Zersetzung befunden, oder andernfalls sich schon bei Drucken von nur wenigen Millimetern vollständig zersetzt, sodass zuverlässige Messungen über auch nur erwähnenswerte Druckintervalle nicht ausgeführt werden konnten.

Tensionen der 3. Reihe. Tab. 4

Druck	Acetessigsäure-Menthylester	Methylacetessigsäure-Menthylester	Äthylacetessigsäure-Menthylester	Allylacetessigsäure-Menthylester	Propylacetessigsäure-Menthylester
5	133.5	136.6	144.0	149.0	147.6
10	149.2	152.8	160.5	166.0	164.7
20	165.0	167.3	175.0	181.9	180.5
30	174.7	177.4	185.6	191.8	190.3
40	182.2	185.2	193.4	199.5	198.0
50	188.3	191.7	199.6	205.7	204.2
75	199.8	203.7	211.8	217.4	215.8
100	207.8	212.2	220.9	226.2	224.8
150		224.4	234.0		
200		233.4	243.3		
250		241 2			

IV. Prüfung der von A. Hagenbach ausgesprochenen Vermutung.

Ist die auf Seite 4 angeführte, von A. Hagenbach ausgesprochene Vermutung richtig, so müssen die Verhältnisse der zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen für je 2 Substanzen konstante Grössen ergeben. In den folgenden Tabellen sind für die 3 untersuchten Reihen die Quotienten in Bezug auf das jeweilige erste Glied gebildet und zusammengestellt.

1. Reihe. Ester des Menthols.

Tab. 5

Druck	Acetylmenth.	Propionsäure-Menthylester		n-Butters.-Menthylester		Isovalerians.-Menthylester		n-Valerians.-Menthylester		Menthol	
	abs. Sd. Temp. T	abs. Sd. Temp. T^{I}	$K^{I} = \frac{T^{I}}{T}$	abs. Sd. Temp. T^{II}	$K^{II} = \frac{T^{II}}{T}$	abs. Sd. Temp. T^{III}	$K^{III} = \frac{T^{III}}{T}$	abs. Sd. Temp. T^{IV}	$K^{IV} = \frac{T^{IV}}{T}$	abs. Sd. Temp. T^{V}	$K^{(V)} = \frac{T^{V}}{T}$
5	355.7	368.9	1.037	382.0	1.074	387.0	1.088	392.4	1.103	358.7	1.008
10	370.6	384.0	1.036	397.8	1.073	403.4	1.089	408.6	1.103	370.1	0.999
20	384.2	398.2	1.036	412.5	1.074	418.2	1.089	423.9	1.103	382.0	0.994
30	393.4	407.5	1.036	422.2	1.073	428.0	1.088	433.7	1.102	395.5	0.993
40	400.5	414.7	1.035	429.5	1.072	435.7	1.088	441.4	1.102	397.2	0.992
50	406.2	420.6	1.035	435.3	1.073	441.7	1.087	447.4	1.101	402.6	0.991
100	424.7	440.5	1.037	455.6	1.075	462.4	1.087	468.0	1.102	419.9	0.989
200	445.5	462.1	1.037	478.7	1.074	486.4	1.092	490.8	1.102	439.2	0.986
300	459.9	476.5	1.036	493.6	1.073	501.0	1.090			452.8	0.984
400	469.9	487.2	1.037	504.2	1.073	512.0	1.089			463.0	0.985
500	478.0	495.6	1.036	513.0	1.073	520.7	1.089			471.3	0.985
600	485.4	503.2	1.037	520.0	1.072	528.1	1.088			477.7	0.984
700	491.6	509.5	1.037	526.9	1.072	534.6	1.088			483.3	0.982
760	494.7	512.6	1.036	530.8	1.073	538.3	1.088			486.5	0.983
Mittelwerte der Konstanten			1.0363		1.0731		1.0886		1.1022		0.990
Grösste Abweichung			2‰		3‰		3‰		2‰		18‰

3 Reihe. Derivate des Acetessigsäure-Menthylesters. Tab. 7

Druck	Acetessigsäure-Menthylester		Methylacetessigsäure M.E.	Äthylacetessigsäure M. E.		Allylacetessigsäure M. E.		Propylacetessigsäure M. E.	
	abs. Sd.Temp. T^I	$K^I = \frac{T^I}{T}$	abs. Sd.Temp. T	abs. Sd.Temp. T^{II}	$K^{II} = \frac{T^{II}}{T}$	abs. Sd.Temp. T^{III}	$K^{III} = \frac{T^{III}}{T}$	abs. Sd.Temp. T^{IV}	$K^{(IV)} = \frac{T^{(IV)}}{T}$
5	406.5	0.992	409.6	417.0	1.018	422.0	1.030	420.6	1.027
10	422.2	0.992	425.8	433.5	1.018	439.0	1.031	437.7	1.028
15	431.5	0.995	434.0	442.1	1.019	448.1	1.032	446.8	1.029
20	438.0	0.995	440.3	448.0	1.018	454.9	1.033	453.5	1.030
25	443.1	0.994	445.7	454.0	1.019	460.3	1.033	458.7	1.029
30	447.7	0.994	450.4	458.6	1.018	464.8	1.032	463.3	1.029
40	455.2	0.993	458.2	467.4	1.020	472.5	1.031	471.0	1.028
50	461.3	0.993	464.7	472.6	1.017	478.7	1.031	477.2	1.027
75	472.8	0.992	476.7	484.8	1.017	490.4	1.029	488.8	1.025
100	480.8	0.991	485.2	493.9	1.018	499.2	1.029	497.8	1.026
150			497.4	507.0	1.019				
200			506.4	516.3	1.020				
Mittelwerte		0.9931			1.0184		1.0311		1.0278
Grösste Abweichung		2‰			2‰		2‰		3‰

2. Reihe. Myrthenolester. Tab. 6

Druck	Crotonsäure-M. E. abs. Sd. Temp. T	Hexahydrobenzoes.-M. E. abs. Sd. Temp. T^1	Hexahydrobenzoes.-M. E. $K^1 = \frac{T^1}{T}$
5	396.8	429.4	1.08 2
10	413.4	447.6	1.08 3
20	425.5	464.0	1.08 3
30	438.5	470.9	1.08 3
40	446.5	483.4	1.08 3
50	453.0	490.2	1.08 2
100	473.9	512.4	1.08 1
200	496.8	537.7	1.08 2
300	512.2	554.7	1.08 3
Mittelwert der Konstanten			1.08 24
Grösste Abweichung			2 ‰

Dem vorstehenden Zahlenmaterial entnehmen wir vorerst folgendes Resultat:

In allen drei Reihen erweisen sich die Quotienten als bis auf 3 ‰ konstant. Es ist also die zu prüfende Vermutung damit voll bestätigt.

Zu den Tabellen im einzelnen sei noch bemerkt: In Reihe 1 nimmt nur Menthol eine abweichende Stellung ein. Ein systematischer Gang der Quotienten lässt sich hier leicht erkennen. Einesteils scheint dies nicht verwunderlich, da Menthol kein Glied dieser homologen Reihe ist; anderseits muss jedoch daran erinnert werden, dass sich das Menthol, wie Hagenbach[1]) zeigte, dem optischen Verhalten nach durchaus dieser Reihe anschliesst. Graphisch zeigt sich die Abweichung in unserem Fall dadurch, dass die Mentholkurve die benachbarte schneidet.[2])

Bei der Berechnung der Quotienten wurde die dritte Stelle nach dem Komma auf- oder abgerundet, je nachdem die vierte mehr oder weniger als 5 betrug.

Wird in den gebildeten Verhältnissen $\frac{T^{(K)}}{T}$ etwa $T^{(K)}$ um 2—3 Zehntel-Grad erhöht, so erfährt im Quotienten die dritte

[1]) A. Hagenbach: l. c.

[2]) Siehe Tafel I.

Stelle nach dem Komma eine Erhöhung um eine Einheit. Nun liegen 2—3 zehntel Grad eben noch in den Grenzen der Beobachtungsfehler der Temperaturablesungen, das heisst, die Quotienten sind gerade soweit konstant, als die Genauigkeit der Messungen reicht, oder anders ausgedrückt: die auftretenden Schwankungen der Quotienten haben ihre Ursache in den Beobachtungsfehlern.

Die mittleren Werte der Quotienten, die spezifischen Faktoren K der einzelnen Substanzen, seien hier noch besonders zusammengestellt.

Derivate des Menthol:	Spezif. Faktor (bezogen auf Acetylmenthol)
Acetylmenthol	1.
Propionsäure-Menthylester	1.0363
n - Buttersäure-Menthylester	1.0731
Isovaleriansäure-Menthylester	1.0886
n - Valeriansäure-Menthylester	1.1022
Menthol	0.990

Myrtenolester:	Spezif. Faktor
Crotonsäure-Myrtenolester	1.
Hexahydrobenzoësäure-Myrtenolester	1.0824

Derivante des Acetessigsäure-Menthylesters	Spezif. Faktor
Acetessigsäure-Menthylester	0.9931
Methylacetessigsäure-Menthylester	1.
Äthylacetessigsäure-Menthylester	1.0184
Allylacetessigsäure-Menthylester	1.0311
Propylacetessigsäure-Menthylester	1.0278

Besonders klar tritt die Konstanz der Quotienten hervor, wenn wir aus der Dampftensionskurve eines Gliedes einer homologen Reihe die Kurven der andern Glieder durch Multiplikation mit den den letzteren zugehörigen spezifischen Faktoren berechnen und diese letzteren mit der beobachteten vergleichen. In der folgenden Tabelle 8 ist dies für die Derivate des Menthols durchgeführt.

Die erste Spalte enthält die beobachteten absoluten Siedetemperaturen des Acetylmenthols. Dann folgen für die weiteren homologen Glieder die beobachteten und die berechneten Temperaturen und endlich unter Δ die Differenzen mit + oder —,

Druck	Acetylmenthol	Propionsäure-Menthylester			n-Buttersäure-Menthylester			Isovaleriansäure-Menthylester			n-Valeriansäure-Menthylester		
	T beob.	T^{I} beob.	T^{I} ber. $K^{I}=1.0363$	△	T^{II} beob.	T^{II} ber. $K^{II}=1.0731$	△	T^{III} beob.	T^{III} ber. $K^{III}=1.0886$	△	T^{IV} beob.	T^{IV} ber. $K^{IV}=1.1022$	△
5	355.7	368.9	368.6	—0.3	382.0	381.7	—0.3	387.0	387.2	+0.2	392.4	392.0	—0.4
10	370.6	384.0	383.9	—0.1	397.8	397.7	—0.1	403.4	403.4	0.0	408.6	408.5	—0.1
20	384.2	398.2	398.1	—0.1	412.5	412.3	—0.2	418.2	418.2	0.0	423.9	423.5	—0.4
30	393.4	407.5	407.8	+0.3	422.2	422.2	0.0	428.0	428.2	+0.2	433.7	433.6	—0.1
40	400.5	414.7	415.0	+0.3	429.5	429.8	+0.3	435.7	436.0	+0.3	441.4	441.4	0.0
50	406.2	420.6	420.9	+0.3	435.3	435.8	+0.5	441.7	442.1	+0.4	447.4	447.7	+0.3
100	424.7	440.5	440.1	—0.4	455.6	455.7	+0.1	462.4	462.3	—0.1	468.0	468.1	+0.1
200	445.5	462.1	461.7	—0.4	478.7	478.0	—0.7	486.4	485.0	—1.4	490.8	491.0	+0.2
300	459.9	476.5	476.6	+0.1	493.6	493.5	+0.1	501.0	500.6	—0.4			
400	469.9	487.2	487.0	—0.2	504.2	504.2	0.0	512.0	511.5	—0.5			
500	478.0	495.6	495.4	—0.2	513.0	512.9	—0.1	520.7	520.3	—0.4			
600	485.4	503.2	503.0	—0.2	520.0	520.8	+0.8	528.1	528.2	+0.1			
700	491.6	509.5	509.4	—0.1	526.9	527.5	+0.6	534.6	535.1	+0.5			
760	494.7	512.6	512.7	+0.1	530.8	530.8	0.0	538.3	538.5	+0.2			

je nachdem letztere grösser oder kleiner wie erstere sind. Die spezifischen Faktoren, die mit den zu den gleichen Drucken gehörigen Siedetemperaturen des Acetylmenthols multipliziert die berechneten Werte der betreffenden Glieder ergeben, sind am Kopfe der Spalten jeweils angeführt.

Die Differenzen Δ betragen, wie die Tabelle zeigt, mit einer einzigen Ausnahme alle weniger als $^1/_4$‰, was in schönster Weise das oben ausgesprochene Resultat bekräftigt.

Zum Vergleich mit den hier gefundenen Werten sind in nachfolgender Tabelle einige Daten angeführt, wie sie Nernst[1]) aus den von O. Schumann[2]) mit normalen Fettsäureestern ausgeführten Messungen berechnet hat und auf die als vorzügliches Beispiel in der Literatur immer hingewiesen wird.

Aus dem Ramsay-Joungschen Gesetz folgt, dass auch der Quotient aus zwei absoluten Siedetemperaturen einer Substanz gleich demjenigen der beiden zu eben diesen Drucken gehörigen Temperaturen einer chemisch verwandten ist. Diese Quotienten für die Drucke 760 mm und 200 mm sind hier zusammengestellt.

Tab. 9

	T_1 760 mm	T_2 200 mm	$\frac{T_1}{T_2}$
Methylformiat	305.3	273.7	1.11 5
Äthylformiat	327.4	293.1	1.11 7
Propylformiat	354.0	318.0	1.11 3
Methylacetat	330.5	296.5	1.11 5
Äthylacetat	350.1	314.4	1.11 4
Propylacetat	373.8	336.1	1.11 2
Methylpropionat . . .	352.9	316.7	1.11 4
Äthylpropionat	371.3	333.7	1.11 3
Propylpropionat . . .	395.2	355.0	1.11 3

Der Mittelwert dieser Konstanten beträgt 1.11 4, die grösste Abweichung 3‰, dieselbe wie auch hier gefunden wurde.

[1]) Diese Tabelle ist entnommen aus W. Nernst: Theoretische Chemie, 7. Aufl. S. 66; vgl. auch W. Ramsay und S. Joung: Phil. Mag. *22*. 32, 1887.

[2]) O. Schumann: Wied. Ann. *12*. 40, 1881.

V. Gleichungen der Dampfdruckkurven.

Ist die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur durch eine Funktion von der Form

$$p = \varphi\ (t)$$

gegeben, etwa für das erste Glied einer homologen Reihe, so folgen, wie schon einleitend bemerkt wurde, die Dampfdruckkurven der andern Glieder durch Multiplikation dieser Formel mit den spezifischen Faktoren. Ist also die Kurve des ersten Gliedes gegeben durch

$p = \varphi(t)$, so lauten die der andern

$$p' = K' \varphi(t)$$
$$p'' = K'' \varphi(t)$$
$$\vdots \qquad \vdots$$

Eine solche Funktion $\varphi(t)$, die ganz allgemein die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur mit genügender Genauigkeit darstellt, und welche ausser der Variablen t nur noch Konstante enthält, ist bis jetzt nicht bekannt. Die grosse Anzahl der vorliegenden, meist empirischen Formeln haben, soweit sie ausser der Variablen t nur Konstante enthalten, offenbar vorwiegend den Charakter einer Interpolationsformel. Physikalische Bedeutung wird jedenfalls solchen Formeln zukommen, welche ausser der Variablen t und Konstanten noch dem Körper eigene physikalische Grössen enthalten, wie etwa die molekulare Verdampfungswärme, das spezifische Volumen, usw. Formeln dieser Art können in Ermangelung der erforderlichen Daten hier nicht zur Prüfung gelangen.

Eine einfache Funktion der zuerst erwähnten Art hat schon Dalton[1]) gegeben

$$p = p_o\ a^t$$

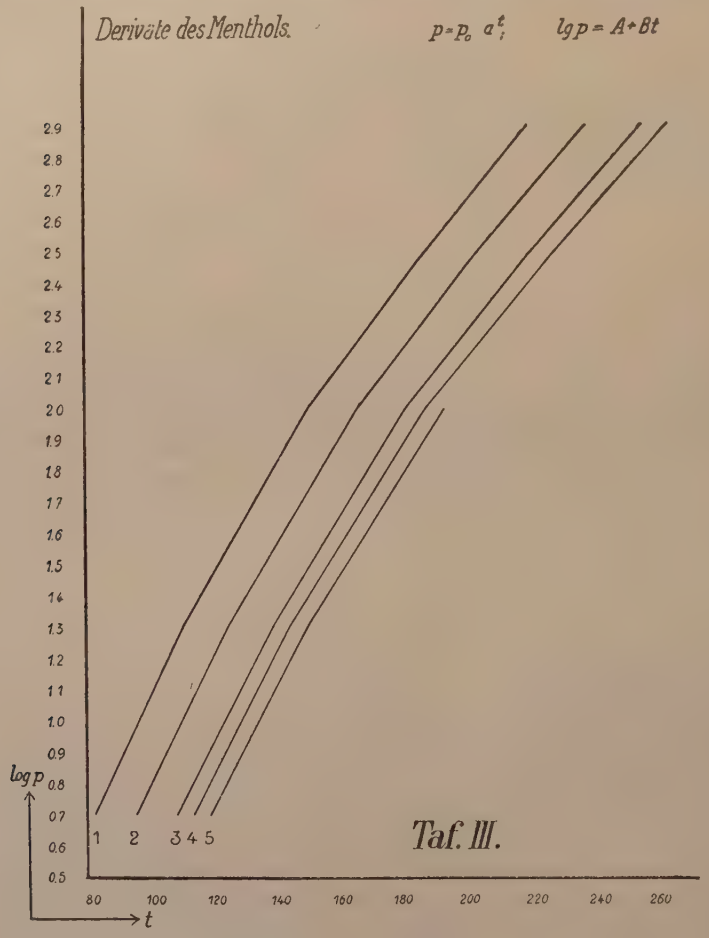
Durch Logarithmieren erhält man die Form

$$log\ p = b + c\ .\ t,$$

worin b und c Konstante sind. Ist diese Formel hier anwendbar, so müssen, wenn man den Logarithmus p als Ordinate, die Temperatur als Abszisse aufträgt, Gerade resultieren, die sich

[1]) J. Dalton: Gilb. Ann. *15*. 1, 1803.

in einem Punkte schneiden. Führt man dies für die hier in Frage stehenden Körper durch, so erhält man Linienzüge, wie sie die nachfolgende Tafel 3 für die Mentholderivate darstellt und die von Geraden abweichen. Die gesuchte Abhängigkeit wird also jedenfalls durch diese Formel nicht wiedergegeben.



Biot[1]) hat eine Formel von der Form

$$log\ p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

vorgeschlagen, worin das dritte Glied oft vernachlässigt werden kann. Tut man dies und setzt

$$log\ p = u,$$

[1]) Biot: Connaissance des temps 1844. Chwolson, Lehrb. d. Phys. III. p. 734.

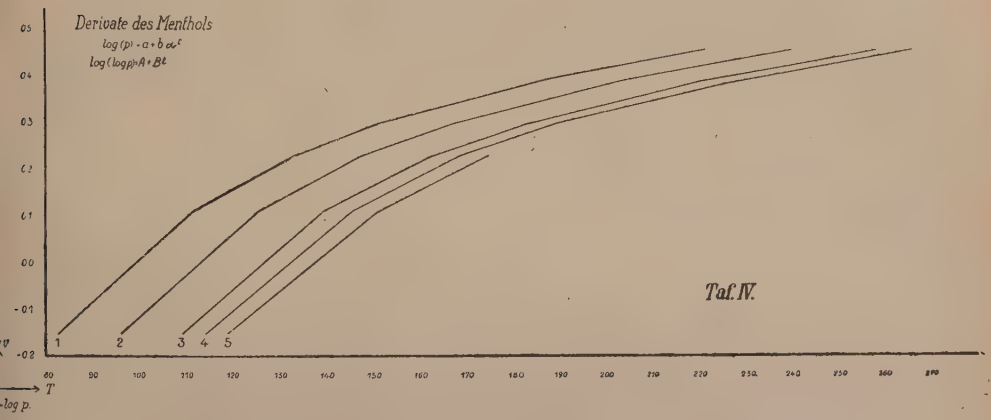
so nimmt die Formel die Gestalt an

$$u = a + b\,a^t.$$

Logarithmiert man diese Gleichung, so lässt sie sich darstellen in der Form

$$log\ u = A + B \cdot t$$

Trägt man als Ordinate $log\ u = log\ (log\ p)$, als Abszisse t auf, so müssen, wenn die Formel die gesuchte Abhängigkeit richtig wiedergibt, auch hier Gerade resultieren. Die nachfolgende Tafel 4 zeigt für die erste Reihe, dass dies nicht der Fall ist. Die anderen Reihen verhalten sich analog.



Mehr zu erwarten werden wir von der von Rankine[1]) aufgestellten Formel

$$log\ p = a - \frac{b}{T}$$

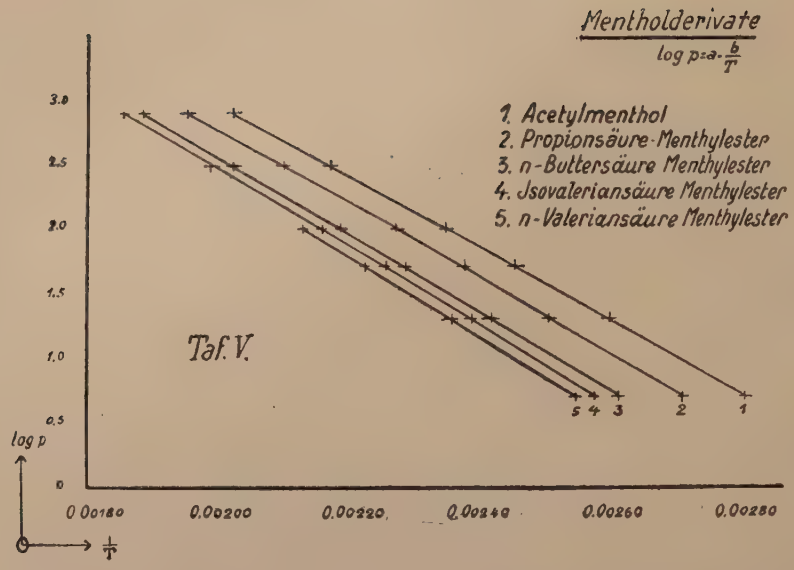
haben, von der Everett[2]) gezeigt hat, dass umgekehrt aus ihrer Gültigkeit das Ramsay-Joung'sche Gesetz hergeleitet werden kann. Trägt man zur Prüfung als Ordinate den $log\ p$, als Abszisse $\frac{1}{T}$ auf, so müssen auch hier Gerade herauskommen, wenn obige Funktion die gesuchte Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur richtig wiedergibt.

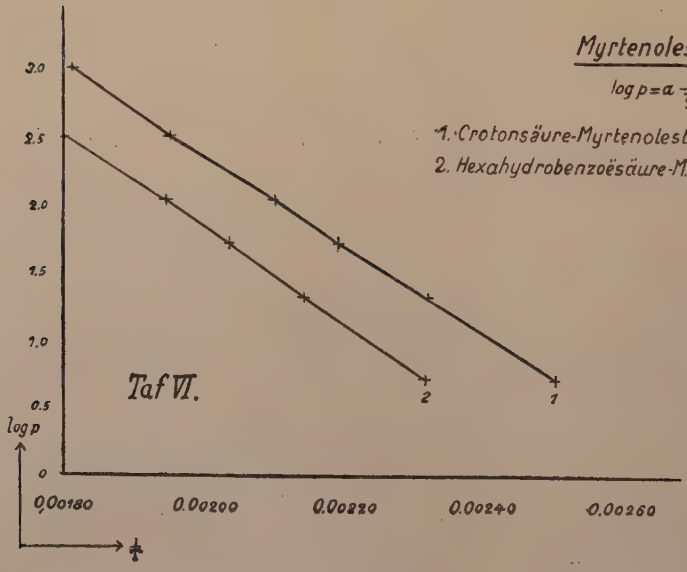
Die drei nachfolgenden Tafeln zeigen für die hier untersuchten drei Reihen, dass dies in der Tat mit grosser Annäherung der Fall ist.

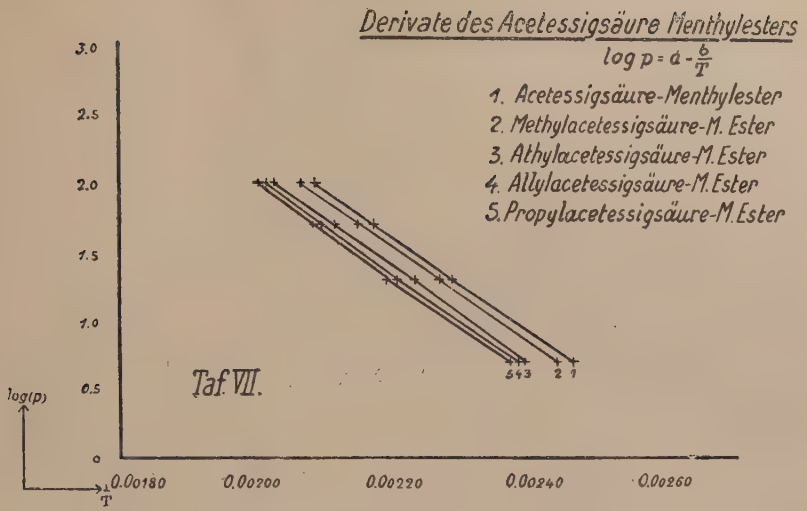
---

[1]) O. D. Chwolson: Lehrb. d. Physik III. 641.

[2]) D. Everett: Phil. Mag. 4. (6). 335, 1902.


Mentholderivate
log p=a-b/T
1. Acetylmenthol
2. Propionsäure-Menthylester
3. n-Buttersäure Menthylester
4. Isovaleriansäure Menthylester
5. n-Valeriansäure Menthylester
Taf. V.
log p
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
0.00180
0.00200
0.00220
0.00240
0.00260
0.00280
1/T
1
2
3
4
5


Myrtenolester
log p=a-b/T
1. Crotonsäure-Myrtenolester
2. Hexahydrobenzoësäure-M.Ester
Taf VI.
log p
2.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
0.00180
0.00200
0.00220
0.00240
0.00260
1/T
1
2



Obige Formel gibt uns also die gefundenen Versuchsresultate wieder. Wir bestimmen zu diesem Zwecke die Konstanten a und b.

a stellt den Abschnitt auf der Ordinatenaxe, b den Richtungskoëffizienten einer Geraden dar. Die graphische Ablesung ergibt für a und b für das jeweilige erste Glied der homologen Reihen folgende Werte:

	a	b
Mentholderivate: Acetylmenthol	8.44	2747.5
Myrtenolester: Crotonsäure-Myrtenolester	8.46	3074.75
Deriv. d. Acetessigs.-Menthyl.Esters: Methyl-acetessigs. M.E.	9.08	3432.8

Unsere Formel lautet nun für Acetylmenthol

$$\log p = 8.44 - \frac{2747.5}{T}$$

oder umgekehrt für die Temperatur

$$T = \frac{2747.5}{8.44 - \log p}$$

und daraus erhalten wir die Dampfdruckkurven der andern Glieder der ersten homologen Reihe durch Multiplikation der rechten Seite dieser Gleichung mit den auf Seite 26 angegebenen spezifischen Faktoren.

Über die Genauigkeit der so durch diese Gleichung erhaltenen Resultate gibt die folgende Tabelle 10 Auskunft, in der die beobachteten und berechneten Temperaturen für eine Anzahl Drucke zusammengestellt sind. Unter Δ sind die Differenzen der beobachteten und berechneten Werte mit + oder — angeführt, je nachdem erstere kleiner oder grösser wie letztere sind.

$$T = K. \frac{2747.5}{8.44 - \log p}$$

I. Reihe: Derivate des Menthols.

Tab. 10

Druck	Acetylmenthol			Propionsäure-Menthylester			n-Buttersäure-Menthylester			Isovaleriansäure-Menthylester			n-Valeriansäure-Menthylester		
	T beob.	T ber. K=1	Δ	T beob.	T ber. K^{I}=1.0363	Δ	T beob.	T ber. K^{II}=1.0731	Δ	T beob.	T ber. K^{III}=1.0886	Δ	T beob.	T ber. K^{IV}=1.1022	Δ
5	355.7	355.0	—0.7	368.9	367.8	—1.1	382.0	380.9	—1.1	387.0	386.4	—0.6	392.4	391.2	—1.2
20	384.2	384.9	+0.7	398.2	398.9	+0.7	412.5	413.0	+0.5	418.2	418.9	+0.7	423.9	424.2	+0.3
50	406.2	407.6	+1.4	420.6	422.4	+1.8	435.3	437.4	+2.1	441.7	443.7	+2.0	447.4	449.2	+1.8
100	424.7	426.6	+1.9	440.5	442.1	+1.6	455.6	457.8	+2.2	462.4	464.4	+2.0	468.0	470.3	+2.3
200	445.5	447.6	+2.1	462.1	463.8	+1.7	478.7	480.3	+1.6	486.4	487.2	+0.8	490.8	493.3	+2.5
300	459.9	460.8	+0.9	476.5	477.5	+1.0	493.6	494.5	+0.9	501.0	501.6	+0.6			
400	469.9	470.7	+0.8	487.2	487.7	+0.5	504.2	505.1	+0.9	512.0	512.3	+0.3			
500	478.0	478.6	+0.6	495.6	496.0	+0.4	513.0	513.6	+0.6	520.7	520.9	+0.2			
600	485.4	485.3	—0.1	503.2	502.9	—0.3	520.0	520.7	+0.7	528.1	528.2	+0.1			
760	495.7	494.2	—1.5	512.6	512.2	—0.4	530.8	530.4	—0.4	538.3	538.0	—0.3			
Grösste Differenz		< ½ %			< ½ %			< ½ %			< ½ %			< ½ %	

Für die Myrtenolester erhalte ich für

$$a = 8.46$$
$$b = 3074.75$$

Die Dampfdruckkurve ist somit gegeben durch die Formel

$$T = K \cdot \frac{3074.75}{8.46}$$

Nachfolgende Tabelle enthält wieder die berechneten und beobachteten Siedetemperaturen nebst ihren Differenzen.

2. Reihe: Myrtenolester. Tab. 11

Druck	Crotonsäure-Myrtenolester			Hexahydrobenzoësäure-Myrtenolester		
	T beob.	T ber. K = 1	Δ	T beob.	T ber. K' = 1.0824	Δ
5	396.8	396.1	—0.7	429.4	428.8	—0.6
20	428.5	429.4	+0.9	464.0	464.8	+0.8
50	453.0	454.7	+0.1	490.2	492.2	+2.0
100	473.9	475.9	+2.0	512.4	515.1	+2.7
200	496.8	500.3	+3.5	537.7	540.2	+2.5
300	512.2	513.8	+1.6	554.7	556.2	+1.5
400	522.9	524.8	+1.9			
500	533.1	533.6	+0.5			
600	541.4	541.0	—0.4			
760	552.3	551.0	—1.3			
	Grösste Differenz		< 1 %			< 1 %

Für die 3. Reihe gibt die beistehende Tabelle ebenfalls die berechneten und die beobachteten Temperaturen sowie ihre Differenzen.

3. Reihe: Derivafe des Acetessigsäure-Menthylesters. $T = K \frac{3432.8}{9.08 - \log p}$ Tab. 12

Druck	Acetessigsäure-Mentylester			Methylacetessigsäure-Menthylester			Äthylacetessigsäure-Menthylester			Allylacetessigsäure-Menthylester			Propylacetessigsäure-Menthylester		
	T beob.	T ber. $K^I = 0.9931$	△	T beob.	T ber. $K = 1$	△	T beob.	T ber. $K^{II} = 1.0184$	△	T beob.	T ber. $K^{III} = 1.0311$	△	T beob.	T ber. $K^{IV} = 1.0278$	△
5	406.5	406.7	+0.2	409.6	409.6	—	417.0	417.3	+0.3	422.0	421.3	—0.7	420.6	420.1	+0.4
20	438.0	438.2	+0.2	440.3	441.3	+ 1.0	448.0	449.6	+1.6	454.9	455.0	+0.1	453.5	453.5	—
50	461.3	461.8	+0.5	464.7	465.1	+ 0.4	472.6	473.8	+1.2	478.7	479.5	+0.8	477.2	478.0	+0.8
100	480.2	481.5	+1.3	485.2	484.8	—0.4	493.9	494.0	+0.1	499.2	499.9	+0.7	497.8	498.3	+ 0.5
200				506.4	506.4	—	516.3	515.9	—0.4						
	Grösste Differenz $< 1/2\,\%$					$< 1/2\,\%$			$< 1/2\,\%$			$< 1/2\,\%$			$< 1/2\,\%$

Für die erste und dritte homologe Reihe gibt, wie die Tabellen zeigen, die Rankinesche Formel die Dampfdruckkurven bis auf $^1/_2$%, für die Myrtenolester bis auf 1% genau wieder.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Es wurden die Dampftensionen von 17 Körpern untersucht und zwar:

a. Ester des Menthols.

1. Menthol.
2. Acetylmenthol.
3. Propionsäurementhylester.
4. n-Buttersäurementhylester.
5. Isovaleriansäurementhylester.
6. n-Valeriansäurementhylester.

b. Myrtenolester.

1. Crotonsäure-Myrtenolester.
2. Hexahydrobenzoësäure-Myrtenolester.

c. Derivate des Acetessigsäure-Menthylesters.

1. Acetessigsäure-Menthylester.
2. Methylacetessigsäure-Menthylester.
3. Äthylacetessigsäure-Menthylester.
4. Allylacetessigsäure-Menthylester.
5. n-Propylacetessigsäure-Menthylestor.

ferner:

Phenylessigsäure-Menthylester.
Phenyläthylacetessigsäure-Menthylester.
Phenylacetessigsäure-Menthylester.
Phenylbenzoylessigsäure-Menthylester.

Die Mentholderivate und die Myrtenolester sind bei hohen Temperaturen beständig und konnten ihre Dampfdruckkurven von 5—760 mm Druck bestimmt werden. Ausnahmen bildeten der n-Valeriansäure-Menthylester und der Hexahydrobenzoësäure-Myrtenolester die sich zersetzten.

Die Körper der letzten Reihe zersetzten sich durchwegs bei Temperaturen von etwas über 200° C.

Die zuletzt angeführten 4 Körper zersetzten sich schon bei nur wenigen Millimetern Druck.

2. A. Hagenbach hat gefunden, dass für optisch aktive normal dispergierende Körper homologer Reihen das Verhältnis der Drehungen für ein und dieselbe Wellenlänge konstant ist.

Dieses Gesetz ist dem von Ramsay und Joung gefundenen für Dampftensionen analog. Dieses lautet: das Verhältnis der zum gleichen Drucke gehörigen absoluten Siedetemperaturen chemisch verwandter Stoffe ist nahezu konstant.

A. Hagenbach hat auf diese Analogie hingewiesen und dabei die Vermutung ausgesprochen, dass das Ramsay-Joungsche Gesetz insbesondere auch für diejenigen homologen Reihen gelten werde, für welche das optische Gesetz gilt.

Diese Vermutung wurde geprüft und bei den hier untersuchten 3 homologen Reihen voll bestätigt.

3. Die Dampfdruckkurven der untersuchten Körper werden durch die Rankinesche Formel

$$log\ p = a - \frac{b}{T}$$

bis auf 1 % genau dargestellt, wobei den Konstanten a und b die im Text angegebenen Werte zukommen.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Johann Schumacher von Sulz, Kt. Aargau, bin geboren am 9. September 1887 in Zeiningen als Sohn des Kaufmanns Anton Schumacher † und dessen Ehefrau Rosa Marti †.

Nach absolvierter Primar- und Bezirksschule in Zeiningen und Rheinfelden wandte ich mich zuerst der Landwirtschaft zu und war von 1902 bis 1909 als Volontär auf verschiedenen grösseren landwirtschaftlichen Gütern der Schweiz tätig; während dieser Zeit, in den Winterhalbjahren 1903/04 und 1904/05, besuchte ich die beiden Kurse der Landwirtschaftlichen Winterschule Brugg, Kt. Aargau. Ursprünglich in der Absicht die landwirtschaftliche Abteilung an der Eidgenössischen Technischen Hochschule zu besuchen, bereitete ich mich vom Mai 1909 bis Oktober 1910 in Zürich durch Privatunterricht vor und bestand dort im Oktober 1910 die Maturitätsprüfung.

Ich entschloss mich dann zuerst für das Studium der Philologie, welches ich nach einem Semester mit dem der Naturwissenschaften vertauschte.

Vom Winter-Semester 1910/11 bis Sommer-Semester 1912 war ich an der Universität Basel, im Winter-Semester 1912/13 und Sommer-Semester 1913 an der Universität München und seither wieder in Basel immatrikuliert.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten, in Basel: Hagenbach, Matthies, Veillon, Zickendraht, Bernoulli, Fichter, Rupe, Bieberbach, Flatt, Fueter, Hecke, Spiess, Steinmann, Zschokke, Fischer †, Senn, Gessler †, Hoffmann-Krayer, John Meier, Baumgartner, Luginbühl †, Heman, Häberlin, Burckhardt, Villiger; in München: Bidlingmaier †, Graetz, Koch, Röntgen, Schlenk, Dingler, Lindemann, Voss, Schmauss, v. Seeliger, Kafka, Pfänder und Dyroff.

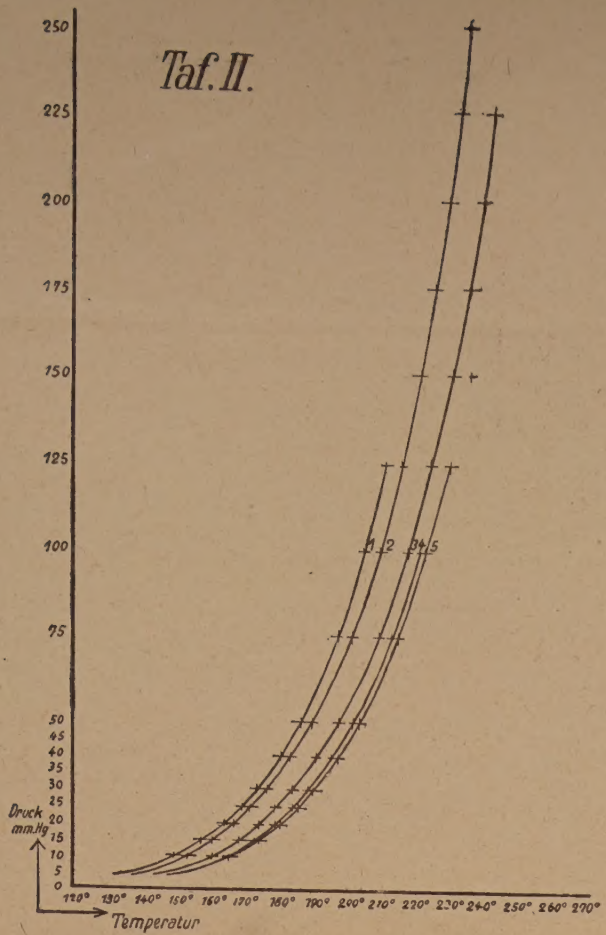
Allen diesen Herren sage ich für die erhaltenen Anregungen und Förderungen meinen besten Dank.

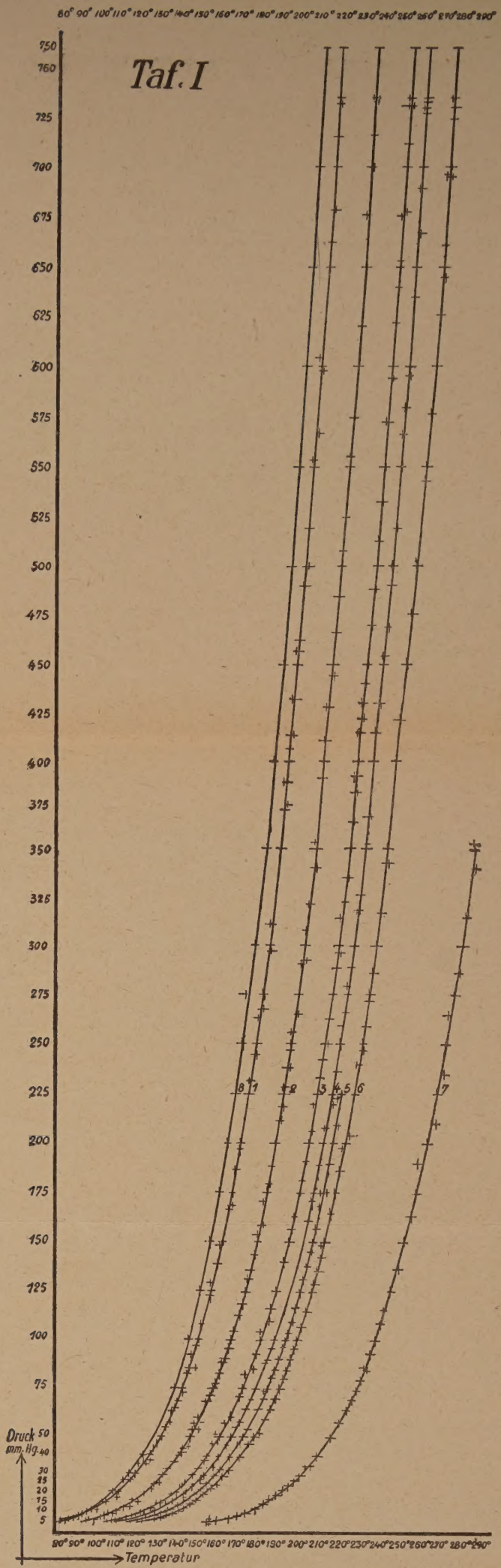
Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Aufsicht und Leitung von

Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach

im physikalischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für alle seine Bemühungen und Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Vielen Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. H. Rupe für die mir jederzeit bereitwillig gewährte Auskunft.


Taf. II.
Druck mm Hg
Temperatur
1 2 3 4 5


Taf. I
Druck mm Hg
Temperatur
1 2 3 4 5 6 7